

ヒドラジノ-1,3,5-トリアジン類の ヒドラジノ基の酸化的水素置換 III 2-置換-4,6-ジヒドラジノ-1,3,5-トリアジン類の 空気酸化による2-置換-1,3,5-トリアジン類の合成

本田 格* 下村 与治*

Oxidative Replacement of the Hydrazino-group by Hydrogen
in Hydrazino-1,3,5-triazines. III.

Synthesis of 2-Substituted-1,3,5-triazines by Air Oxidation of 2-Substituted-4,6-dihydrazino-1,3,5-triazines.

Itaru HONDA, Youji SHIMOMURA

(Received Feb. 9, 1985)

2-Substituted-4,6-dihydrazino-1,3,5-triazines were oxidized by air to afford the corresponding 2-substituted-1,3,5-triazines. This reaction led to good yields of 2-substituted-1,3,5-triazines replaced both hydrazino-groups by hydrogen, in the case of the substituted amino-groups as substituent. 2-Substituted-4-hydrazino-1,3,5-triazines, which are the reaction intermediate replaced by only one hydrogen, were separated from the products of the beginning of the oxidation. In results of further oxidation of this intermediate, it was found that this reaction proceeded consecutively, and that the progress of the reaction in the first step was slower than that in the second step. The by-products, 2-substituted-4-amino- and 2-substituted-4-hydroxy-1,3,5-triazines were also isolated from the oxidation product mixtures.

1 結 言

前報¹⁾で報告した2, 4-置換ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン類に比較して, 2-置換アミノ-1, 3, 5-トリアジン類については, その利用に関する研究が少なく, 医薬及びその中間原料としての利用についての報告がわずかにあるのみである。^{2) 3) 4)} 一方, 2-置換アミノ-1, 3, 5-トリアジン類においては, 他の芳香族または複素環アミン類との関連で, その化学構造及び物性について理論的及び実験的研究がよくなされている。理論的なものとして, 分子軌道法⁵⁾及び分子内束縛回転⁶⁾についての報告があり, また実験的なものとして, 双極子モーメント,⁷⁾解離定数,⁸⁾紫外吸収スペクトル¹⁰⁾及び核磁気共鳴スペクトル^{11) 12)}についての報告がある。

しかし, 2-置換アミノ-1, 3, 5-トリアジン類の合成に関しては, ほとんど非環状化合物からの環化によるものであり,^{3) 13)}一部に2-置換アミノ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン類の接触還元によるものがある。²⁾これらの合成における収率は必ずしも良好なものとは言えない。

そこで, 前報¹⁾までに報告したヒドラジノ基を酸化的に水素置換する方法を2-置換-4, 6-ジヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類に適用し, 2-置換-1, 3, 5-トリアジン類の合成を試みたところ, かなりの成果が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 スペクトル測定

紫外スペクトル(UV), 赤外スペクトル(IR), プロトン核磁気共鳴スペクトル(NMR), 及び元素分析の各測定については, 前報¹⁾に述べたものと同じである。

2.2 原料の合成

原料となる2-置換-4, 6-ジヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類を, 既報¹⁴⁾の方法を参照して合成した。2-アミノ体〔1〕, m. p. 282~283℃(分解)(文献値289~290℃(分解)¹⁴⁾), 2-メチルアミノ体〔2〕, m. p. 246~248℃(文献値257℃¹⁵⁾), 2-エチルアミノ体〔3〕, m. p. 196~197℃(文献値195℃¹⁵⁾), 2-プロピルアミノ体〔4〕, m. p. 198~199℃(文献値200℃¹⁵⁾), 2-フェニルアミノ体〔5〕, m. p. 230~231℃(文献値230~235℃¹⁵⁾), 2-(2-メチルフェニル)アミノ体〔6〕, m. p. 203~204℃(キシレンにより再結晶)(C_f48.83%, H_f5.68%, N_f44.10%; C_c48.77%, H_c5.73%, N_c45.50%), 2-(4-メチルフェニル)アミノ体〔7〕, m. p. 251℃(分解)(ジオキサンにより再結晶)(C_f49.09%, H_f5.76%, N_f45.31%; C_c48.77%, H_c5.73%, N_c45.50%), 2-ジメチルアミノ体〔8〕, m. p. 181~184℃(文献値186.5~189℃¹⁶⁾), 2-ジエチルアミノ体〔9〕, m. p. 110~111℃(文献値111~112℃¹⁶⁾), 2-ジプロピルアミノ体〔10〕, m. p. 108~110℃(文献値111.5~112.5℃¹⁶⁾), 2-(N-メチル-N-プロピル)アミノ体〔11〕, m. p. 132~133℃(エタノール-水により再結晶)(C_f39.73%, H_f7.64%, N_f52.92%; C_c39.61%, H_c7.60%, N_c52.79%), 2-(N-メチル-N-フェニル)アミノ体〔12〕, m. p. 167~168℃(文献値160~161℃¹⁷⁾), 2-フェニル体〔13〕, m. p. 187~188℃(文献値182~184℃¹⁸⁾)。

2.3 空気酸化

原料のジヒドラジノ体を水または適当な有機溶媒に溶解し、所定量の水酸化ナトリウムを加え、60℃において空気を700 ml min⁻¹の流速で溶液中に吹き込みながら反応させた。反応後の内容物の後処理は、それぞれの場合においていくらか相違していたが、一例として〔9〕の酸化の場合について述べる。反応後の内容物から減圧下で、反応に用いた有機溶媒を留去し、残留物をエーテル抽出し、その抽出液からエーテルを留去し沈殿として、2-ジエチルアミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジンを除いた。この濾液を減圧蒸留して低沸点留分として2-ジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、高沸点留分として2-ジエチルアミノ-4-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン、蒸留残留物として未反応の原料〔9〕を得た。また、はじめのエーテル抽出の際に抽出されなかった水溶液を塩酸で中和後、蒸発乾固し、その残留物をエタノールで抽出し、塩化ナトリウムを除いた後、減圧下でエタノールを留去して残留物として2-ジエチルアミノ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

3 実験結果

3.1 2-置換-1, 3, 5-トリアジン類の分析結果

酸化的水素置換反応により生成した2-アミノ体〔14〕, 2-メチルアミノ体〔15〕, 2-エチルアミノ体〔16〕, 2-プロピルアミノ体〔17〕, 2-フェニルアミノ体〔18〕, 2-(2-メチルフェニル)アミノ体〔19〕, 2-(4-メチルフェニル)アミノ体〔20〕, 2-ジメチルアミノ体〔21〕, 2-ジエチルアミノ体〔22〕, 2-ジプロピルアミノ体〔23〕, 2-(N-メチル-N-プロピル)アミノ体〔24〕, 及び2-(N-メチル-N-フェニル)アミノ体〔25〕の沸点, 融点, 及び元素分析結果をTable1に, またUV, IR, 及びNMRスペクトルデータをTable2にそれぞれ示す。

3.2 酸化反応における中間生成物または副反応生成物類の分析結果

2-置換-4, 6-ジヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類を空気酸化した場合に得られた中間生成物または副反応生成物類のうち, まだ文献に記載されていない化合物, すなわち, 2-ジエチルアミノ-4-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔26〕(b. p. 120~123℃ (0.3 mm Hg)), 2-ジプロピルアミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔27〕, 2-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔28〕, 2-(N-メチル-N-フェニル)アミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔29〕, 2-エチルアミノ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔30〕, 2-プロピルアミノ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔31〕, 2-フェニルアミノ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔32〕, 2-ジエチルアミノ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔33〕, 2-ジプロピルアミノ-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔34〕, 及び2-フェニル-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン〔35〕の融点, 再結晶溶媒, 及び元素分析結果をTable3に, またIR及びNMRスペクトルデータをTable4にそれぞれ示す。

3.3 2-置換-4, 6-ジヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類の空気酸化

ジヒドラジノ体に対してモル比1:4の割合で水酸化ナトリウムを加えた水または有機溶媒(10%の水を含有)中で60℃において5時間空気酸化して得られた結果をまとめてTable5に示す。

Table 1 Analysis of 2-substituted-1,3,5-triazines.

Product No.	B.P. (°C) (mm Hg)	M.P. (°C)	Found/(calcd.)		
			C(%)	H(%)	N(%)
[14]	----	225-226 ^{a)}	37.66 (37.50)	4.20 (4.20)	57.98 (58.31)
[15]	132-133(34)	110-111 ^{b)}	43.79 (43.63)	5.69 (5.49)	--- ---
[16]	104-106(10) ^{c)}	71-72 ^{d)}	48.31 (48.37)	6.60 (6.50)	--- ---
[17]	104-105(9) ^{e)}	43-45 ^{f)}	51.54 (52.16)	7.26 (7.30)	40.28 (40.55)
[18]	----	171-173 ^{g)}	62.84 (62.78)	4.60 (4.68)	32.15 (32.54)
[19]	----	116-117 ^{h)}	64.64 (64.50)	5.48 (5.41)	30.21 (30.09)
[20]	----	207-209 ⁱ⁾	63.99 (64.50)	5.54 (5.41)	29.75 (30.09)
[21]	98-100(27)	86-88 ^{j)}	48.56 (48.37)	6.57 (6.50)	45.34 (45.13)
[22]	42-44(0.3) ^{k)}	27-28 ^{l)}	54.90 (55.24)	7.96 (7.95)	36.71 (36.81)
[23]	65-68(0.35)	----	59.38 (59.97)	8.96 (8.95)	30.50 (31.08)
[24]	52-53(0.2)	----	54.87 (55.24)	8.04 (7.95)	35.48 (36.81)
[24] picrate	----	113-114 ^{h)}	40.82 (40.95)	3.81 (3.97)	25.45 (25.71)
[25]	91-92(0.1)	57-58 ^{m)}	64.68 (64.50)	5.39 (5.41)	30.37 (30.09)

a) From pyridine. Lit. 226°C¹³⁾. b) Lit. 109-110°C¹³⁾.

c) Lit. 112-113°C(12 mm Hg)¹³⁾. d) Lit. 64°C¹³⁾. e) Lit.

137-138°C(12 mm Hg)¹³⁾. f) Lit. 51°C¹³⁾. g) From ethanol.

Lit. 171°C¹³⁾. h) From ethanol. i) From ethanol. Lit. 212-

213°C¹³⁾. j) Lit. 80-86°C¹³⁾. k) Lit. 60°C(0.7 mm Hg)¹²⁾.

l) Lit. 12-12.5°C¹²⁾. m) From n-hexane.

Table 2 Spectral data of 2-substituted-1,3,5-triazines.

Product No.	UV		IR (cm ⁻¹)		NMR (ppm) H _{triazine}
	λ_{\max} (nm)	ϵ (X10 ⁻⁴)	$\delta_{\text{C-H}}$ ^{a)}	δ_{T} ^{b)}	
[14]	----	----	1005	815	8.45 ^{c)}
[15]	----	----	990	810	8.53 ^{d)}
[16]	----	----	995	815	8.39 ^{e)}
[17]	----	----	990	815	8.38 ^{f)}
[18]	271	2.10 ^{g)}	1000	810	8.73 ^{c)}
[19]	----	----	1000	818	8.62 ^{c)}
[20]	----	----	1010	819	8.72 ^{c)}
[21]	----	----	1000	810	8.37 ^{h)}
[22]	242	2.00 ⁱ⁾	985	815	8.38 ^{h)}
[23]	----	----	1015 ^{j)}	820 ^{j)}	8.35 ^{h)}
[24]	----	----	1000 ^{j)}	815 ^{j)}	8.38 ^{h)}
[25]	245	1.65 ^{g)}	985	810	8.44 ^{h)}

a) In-plane deformation vibration of hydrogen linked to 1,3,5-triazine ring. b) Out-of-plane deformation vibration of 1,3,5-triazine ring. c) In dimethylsulfoxide-d₆ at room temperature. d) In chloroform-d₁ at 60°C. e) In tetrachloromethane at 80°C. f) In tetrachloromethane at 100°C. g) In ethanol. h) In tetrachloromethane at room temperature. i) In water. j) By the use of the thin liquid film.

3.4 酸化時における水酸化ナトリウムの添加量の影響

〔9〕を2-プロパノール-水（9：1）中で60℃，5時間，空気酸化して〔22〕を合成する場合，添加する水酸化ナトリウムの量が〔22〕の収率及び他の副反応生成物の収率に及ぼす影響を検討した結果をTable6に示す。

3.5 酸化反応の反応時間の影響

〔9〕を2-プロパノール-水（9：1）中で，〔9〕に対して水酸化ナトリウムを4モル倍量添加して，60℃で空気酸化した場合，反応時間が〔22〕の収率及び中間生成物〔26〕，副反応生成物の収率に及ぼす影響を検討した結果をTable7に示す。

Table 3 Analysis of intermediate or by-products.

Product No.	M.P. (°C)	Recryst. from	Found/(calcd.)		
			C(%)	H(%)	N(%)
[26]	108-109	Benzene-ether	46.53 (46.14)	7.80 (7.74)	45.73 (46.12)
[27]	126-127	Ethanol-water	55.53 (55.36)	8.81 (8.78)	35.97 (35.87)
[28]	153-154	Water	50.38 (50.28)	7.85 (7.84)	41.65 (41.88)
[29]	182-183	Methanol	59.65 (59.69)	5.45 (5.51)	35.21 (34.80)
[30]	264-265	DMA-a) water	42.43 (42.85)	5.93 (5.75)	--- ---
[31]	249-250	Ethanol-water	46.40 (46.74)	6.53 (6.54)	35.99 (36.34)
[32]	282-284	DMA-a) water	58.38 (57.44)	4.50 (4.29)	29.15 (29.77)
[33]	128-129	Benzene	50.00 (49.99)	7.23 (7.19)	33.04 (33.31)
[34]	165-166	Water	53.69 (55.08)	8.07 (8.22)	29.35 (28.55)
[35]	234-236	Ethanol-water	61.54 (62.42)	4.26 (4.07)	24.61 (24.26)

a) Dimethylacetamide.

3.6 酸化反応の中間生成物の酸化

〔9〕を短時間酸化した場合、中間生成物〔26〕が得られるが、この〔26〕をさらに2-プロパノール-水(9:1)中で、〔26〕に対して水酸化ナトリウムを4モル倍量添加し、60℃で空気を700mlmin⁻¹の流速で溶液中に吹き込みながら酸化した場合の結果をTable8に示す。

3.7 2-ジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン〔22〕の加熱した水の中での安定性

〔22〕を水に $1.959 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ の濃度で溶解し、100℃に加熱し、加熱開始後1時間毎に1mlをピペットアウトし、これを50mlに希釈してUVスペクトルを測定し、9時間までの〔22〕の吸光度の減少から分解速度定数を求めた結果、 $3.22 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ であった。また、水のかわりに0.01N水酸化ナトリウム水溶液を用いて6時間まで測定した結果の分解速度定数は $6.04 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ であった。また、60℃において水のみでは、〔22〕はほとんど変化しなかったが、アルカリ存在下ではわずかに分解することが見られ、このことはTable7の結果からも読み取れる。

Table 4 Spectral data of intermediate or by-products.

Product No.	IR (cm ⁻¹)			NMR (ppm) H _{triazine}
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C-H}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{T}}^{\text{b)}$	
[26]	---	1005	815	8.00 ^{c)}
[27]	---	990	820	8.12 ^{d)}
[28]	---	1015	820	8.00 ^{e)}
[29]	---	990	820	8.06 ^{e)}
[30]	1730	995	800	7.93 ^{c)}
[31]	1730	990	800	7.96 ^{c)}
[32]	1690	985	795	8.24 ^{e)}
[33]	1670	980	800	8.14 ^{e)}
[34]	1665	1000	800	8.02 ^{f)}
[35]	1690	990	785	8.65 ^{e)}

a) In-plane deformation vibration of hydrogen linked to 1,3,5-triazine ring. b) Out-of-plane deformation vibration of 1,3,5-triazine ring. c) In dimethylsulfoxide-d₆ at 100°C. d) In chloroform-d₁ at 50°C. e) In dimethylsulfoxide-d₆ at room temperature. f) In chloroform-d₁ at 80°C.

4 考 察

Table5 からわかるとおり、2-置換-4, 6-ジヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類を空気酸化した場合、目的とする2-置換-1, 3, 5-トリアジン類〔A〕の収率は必ずしも一定していないが、この差は前報¹⁾で述べたとおり、置換基の電子的効果よりはむしろ反応溶媒による差、または反応後の処理方法の差に起因するものと考えられる。すなわち、原料であるジヒドラジノ体の溶媒に対する溶解度が異なるため、初濃度を一定にすることができない上に、生成物の物性の相違が大きいため反応後の処理方法として一定の方法をとれなかったことによるものと考えられる。

〔1〕の酸化の場合、反応溶媒として水を使用すると全く目的とする2-アミノ-1, 3, 5-トリアジンが得られなかった。これは酸化反応そのものは起こるけれども、目的のものがすみやかに加水分解反応を受け、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシー-1, 3, 5-トリアジンに変化してしまうためと考えられる。3.7で述べた〔22〕の加水分解の結果から類推すると、置換基がジエチルアミノ基の場合よりもアミノ基の場合は、はるかに加水分解を受けやすいものと考えられる。

Table 5 The air oxidation of 2-substituted-4,6-dihydrazino-1,3,5-triazines.

Starting material	Solvent	Yield(%)			
		[A] ^{a)}	[B] ^{b)}	[C] ^{c)}	[D] ^{d)}
[1]	Water	0	0	0	0 ^{e)}
	DMA ^{f)}	[14] 18	0	0	0 ^{g)}
	DMSO ^{h)}	0	0	0	35
[2]	2-Propanol	[15] 23	0	4	10 ⁱ⁾
	Dioxane	[15] 10	0	2	26 ^{j)}
[3]	2-Propanol	[16] 47	0	7	[30] 14
[4]	Dioxane	[17] 46	0	11	[31] 30
[5]	DMSO ^{h)}	[18] 41	0	2	[32] 39
[6]	DMSO ^{h)}	[19] 21	0	0	0
[7]	DMSO ^{h)}	[20] 59	0	0	0
[8]	2-Propanol	[21] 46	0	16	29
[9]	2-Propanol	[22] 54	[26] 5	18	[33] 0
[10]	2-Propanol	[23] 64	0	[27] 18	[34] 2
[11]	2-Propanol	[24] 54	0	[28] 15	1
[12]	2-Propanol	[25] 21	0	[29] 47	0
[13]	Dioxane	trace ^{k)}	0	33	[35] 30 ^{l)}

a) 2-Substituted-1,3,5-triazines. b) 2-Substituted-4-hydrazino-1,3,5-triazines. c) 2-Substituted-4-amino-1,3,5-triazines. d) 2-Substituted-4-hydroxy-1,3,5-triazines. e) In addition, 2-amino-4,6-dihydroxy-1,3,5-triazine (yield 66%) was obtained, and a trace of [1] was recovered. f) Dimethylacetamide. g) [1] was recovered in a 40%. h) Dimethylsulfoxide. i) [2] was recovered in a 12%. j) [2] was recovered in a 22%. k) Detected by NMR spectra. l) In addition, 2-phenyl-4,6-dihydroxy-1,3,5-triazine, m.p. 308-309°C (decompd.) (Lit. 299-300°C (decompd.))¹⁹⁾ (yield 4%), and benzamide (yield 1%) were obtained.

Table 6 Effect of sodium hydroxide at the air oxidation of [9].

Molar ratio	a) [A] ^{b)} [22]	Yield(%)	
		[C] ^{c)}	[D] ^{d)} [33]
1 : 0.5	35	11	13
1 : 1	43	12	0
1 : 2	49	16	0
1 : 4	54	18	0
1 : 8	49	22	0

a) [9] : NaOH. b) 2-Substituted-1,3,5-triazines.

c) 2-Substituted-4-amino-1,3,5-triazines. d) 2-Substituted-4-hydroxy-1,3,5-triazines.

Table 7 Effect of reaction time at the air oxidation of [9].

Reaction time(hr)	[A] ^{a)} [22]	Yield(%)		Recovery(%)
		[B] ^{b)} [26]	[C] ^{c)}	
1	4	25	0	51
1.5	16	39	0	32
2	25	32	0	22
2.5	38	20	13	17
3	55	8	14	5
4	57	--	17	0
5	54	4	18	0
7	49	0	21	0

a) 2-Substituted-1,3,5-triazines. b) 2-Substituted-4-hydrazino-1,3,5-triazines. c) 2-Substituted-4-amino-1,3,5-triazines.

Table 8 The air oxidation of 2-diethylamino-4-hydrazino-1,3,5-triazine [26].

Reaction time(min)	Yield(%)		Recovery(%) [26]
	[A] ^{a)}	[22] [C] ^{b)}	
30	16	9	54
60	27	32	29
75	35	25	21
90	44	26	13

a) 2-Substituted-1,3,5-triazines. b) 2-Substituted-4-amino-1,3,5-triazines.

ジメチルアセトアミドを溶媒とした場合は、溶媒自身が加水分解を受け、酢酸を生成した。ジメチルスルホキシドを溶媒とした場合は、溶媒自身が一部酸化を受け、ジメチルスルホンを生成した。ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド及びジオキサンを溶媒とした場合は、水酸イオンの求核反応性が増大し、副反応生成物として2-置換-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン類〔D〕の生成が増大した。

副反応生成物の2-置換-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン類〔C〕は、中間生成物の2-置換-4-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類〔B〕の加水分解により生成するものと考えられ、その一例として、2-ジエチルアミノ-4-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン〔26〕を水により再結晶するか、またはピクラートを合成しようとしてピクリン酸含有の水で加熱処理すると容易に2-ジエチルアミノ-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン〔36〕に変化した。

置換基がフェニル基のときは、置換基の電子供与性が置換アミノ基のそれにくらべ著しく低下しているため、1個のヒドラジノ基は酸化的に水素置換できるけれども2個目のヒドラジノ基は酸化よりも加水分解を受けやすくなり、目的とする2-フェニル-1, 3, 5-トリアジンが微量しか生成されず、その存在は認められたものの、単離はできなかった。

また、いずれの酸化反応においても反応の進行とともに溶液は赤色に着色したので、前報¹⁾で述べたアゾトリアジン型の化合物の副生は推定されたが、単離することはできなかった。

Table7の結果から、原料〔9〕の変化率を求め、〔9〕→〔26〕の反応を擬一次反応と仮定し、計算により求めた反応速度定数は $2.27 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (60℃)となった。

さらに、Table8の結果から、中間生成物〔26〕の変化率を求め、〔26〕→〔22〕+〔36〕の反応を擬一次反応と仮定し、計算により求めた反応速度定数は $4.52 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (60℃)となった。また、この場合、〔22〕及び〔36〕の収率から〔26〕→〔22〕、及び〔26〕→〔36〕の反応を擬一次の併列反応と仮定し、計算により求めた反応速度定数は、それぞれ、 $2.78 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (60℃)、及び $1.74 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ (60℃)となった。従って、2個のヒドラジノ基のうちのいずれか1個が酸化的

水素置換される速度定数は確率を考慮すれば、 $1.14 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ となり、残ったヒドラジノ基が酸化的水素置換される速度定数 $2.78 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ にくらべて小さいことがわかった。すなわち、ヒドラジノ基を含めて、置換アミノ基のような電子供与性基の存在は、ヒドラジノ基の酸化的水素置換反応を抑制していることがわかった。

しかし、1, 3, 5-トリアジンそのものが非常に加水分解されやすく環が壊れてしまうこと²⁰⁾、それに反し、1, 3, 5-トリアジン環に電子供与性基が置換されておれば、環が安定になることを考えあわせれば、2-置換-1, 3, 5-トリアジン類〔A〕の合成においては、置換基として、置換アミノ基のような電子供与性基が適していることがわかる。

また、2-置換-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン類〔D〕は、Table 4に見られるとおり、固体のIRスペクトルから、水酸基は互変異性によりケトン基となっていること²¹⁾がわかったが、溶液中でのNMRスペクトルからは、水酸基も一部検出できた。

5 結 論

13種の2-置換-4, 6-ジヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類を空気酸化して、酸化的水素置換を試みたところ、12種の2-置換-1, 3, 5-トリアジン類を合成することができた。置換基としては、置換アミノ基の場合について、よい結果が得られた。また、反応溶媒としては、原料のジヒドラジノ体の溶解度が十分大きければ、2-プロパノールが最も適していた。

酸化的水素置換反応の中間生成物として2-置換-4-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類が得られ、反応は逐次的に進行し、第一段目の反応は第二段目の反応より遅いことを見い出した。

さらに、副反応生成物として、2-置換-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン類及び2-置換-4-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン類を単離した。2-置換-4-アミノ-1, 3, 5-トリアジン類は、中間生成物の2-置換-4-ヒドラジノ-1, 3, 5-トリアジン類の加水分解によって生成することを見い出した。

おわりに本研究に協力いただいた当時の修士課程及び学部学生の諸君に謝意を表します。

文 献

- 1) 本田 格, 下村 与治, 福井大工報, 32, 239 (1984)
- 2) R. C. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1365 (1950)
- 3) C. Grundmann, L. Schwennicke, E. Beyer, *Chem. Ber.*, 87, 19 (1954)
- 4) S. L. Shapiro, V. A. Parrino, L. Freedman, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, 46, 680 (1957) [*Chem. Abstr.*, 52, 3257a (1958)]
- 5) L. Paoloni, *Gazz. Chim. Ital.*, 84, 735 (1954)
- 6) I. Wenner, *J. Mol. Struct.*, 22, 1 (1974)

- 7) H. Lumbruso, C. Pigenet, R. Nasielski-Hinskens, R. Promel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, 1833
- 8) J. R. Dudley, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3007 (1951)
- 9) R. C. Hirt, R. G. Schmitt, H. L. Strauss, J. G. Koren, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 610 (1961) [*Chem. Abstr.*, 56, 4149h (1962)]
- 10) R. C. Hirt, D. J. Salley, *J. Chem. Phys.*, 21, 1181 (1953)
- 11) M. Freymann, R. Freymann, D. Libermann, *C.R. Acad. Sci.*, 250, 2185 (1960) [*Chem. Zentr.*, 1961, 3278]
- 12) F. Declerck, R. Degroote, J. de Lannoy, R. Nasielski-Hinskens, J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74, 119 (1965)
- 13) H. Bredereck, O. Smerz, R. Gompper, *Chem. Ber.*, 94, 1883 (1961)
- 14) 本田 格, 毛海 敬, 下村 与治, *工化*, 72, 593 (1969)
- 15) R. L. Wear, *U. S. Pat.*, 3,087,910 (1963) [*Chem. Abstr.*, 59, 11535f (1963)]
- 16) 卯西 昭信, 高塚 亮三, 本田 格, *工化*, 74, 1247 (1971)
- 17) W. Thoma, H. Rinke, H. Oertel, *Ger. Pat.*, 1,154,937 (1963) [*Chem. Abstr.*, 59, 15432d (1963)]
- 18) 卯西 昭信, 大前 忠史, 藤原 守, 本田 格, 有機合成化学, 28, 346 (1970)
- 19) E. E. Smisson, G. J. Hite, W. O. Foye, *J. Org. Chem.*, 22, 824 (1957)
- 20) C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5646 (1954)
- 21) 森本 五良, *工化*, 87, 797 (1966)